

台灣蔗田土壤之鋅吸附作用

II、土壤pH、溫度與水分含量對鋅吸附之影響

莊作權*

Zinc Adsorption by Sugarcane Soils of Taiwan

II. Effect of Soil pH, Temperature and Moisture Content on Zinc Adsorption

Tzo-chuan Juang

前言

鋅之吸附作用為土壤之表面化學現象之一，吸附作用之大小直接影響鋅在土壤中之有效性。某些強度因素，如土壤反應、土壤水分狀況以及溫度等都影響鋅在土壤中之吸附作用。土壤 pH 對鋅之吸附影響，量與質均受改變。Camp氏(1945)⁽⁵⁾，Bingham氏等(1964)⁽⁴⁾，Terman氏等(1966)⁽¹⁷⁾，Martens氏(1966)⁽¹¹⁾，Sharpless氏(1969)⁽¹⁹⁾，Melton氏等(1970)⁽¹³⁾等均曾指出此種影響。Elgabaly氏與Jenny氏(1943)⁽⁶⁾發現當鋅被蒙特石吸附後，不能用中性塩類溶液加以提取。Reddy氏與Perkins氏(1974)⁽¹⁰⁾發現用不同粘土礦物在調節不同 pH 情形下，其對鋅之吸附差異很大。Hodgson氏(1963)⁽⁷⁾曾報導 pH 對不同粘土礦物吸附鉛及鋅之影響時，發現與粘土礦物之安定性有關。Udo氏等(1970)⁽¹⁸⁾利用十種石灰質土壤研究鋅之吸附作用，不僅與碳酸塩含量有關，亦與有機質及粘粒含量有關。Shuman氏(1975)⁽¹⁶⁾曾報導砂質土壤在低 pH 時較粘重土壤更減少對鋅之吸附。土壤 pH 之改變亦影響鋅在土壤中之化學形態，Jurinak氏與Thorne氏(1955)⁽⁹⁾，Jurinak氏與Bauer氏(1956)⁽¹⁰⁾及Bingham氏等(1964)⁽⁴⁾均曾報告在 pH 值較高的土壤由于 $Zn(OH)_2$ 沉澱之產生，使土壤之鋅吸附量往往大於土壤本身之 CEC。土壤溫度與土壤水分對鋅吸附之影響係由鋅離子在土壤中移動或擴散速率改變所引起，據Warncke氏與Barber氏(1972)⁽¹⁹⁾研究，土壤水分含量自 13% 增加至 45% 時，鋅之擴散速率視不同土壤可增加 20 至 50 倍。莊作權氏(1976)⁽²⁾利用 ^{65}Zn ，在相同土壤張力(0.1 atm)下，測得不同台灣土壤粘粒之擴散係數有 2.55×10^{-10} 至 $6.45 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ 之差別。

本報告係研究台灣蔗田土壤之鋅吸附作用之第二部份，旨在探討亞熱帶環境下不同土壤反應(pH)，溫度與土壤水分對旱地土壤或粘粒吸附鋅之影響，作為進一步瞭解及闡釋鋅在土壤中有效性之依據。

材料及方法

一、供試土壤

本研究供試土壤樣品採自下列蔗田：

1. 台南糖研所——採自台南糖業研究所試驗農場 N_1E_4 ，砂壤土，pH 4.9，屬砂頁岩沖積土。
2. 台中——採自台中糖廠番子寮農場15號地，坵壤土，pH 4.6，屬紅壤。
3. 善化——採自善化糖廠六分寮農場14號地，坵壤土，pH 7.6，屬石灰性砂頁岩沖積土。
4. 烏樹林——採自台南縣烏樹林糖廠坎子頭農場20號地，坵壤土，pH 7.8，屬石灰性砂頁岩沖積土。
5. 橋頭——採自高雄糖廠吊雞林農場25號地，粘壤土，pH 7.2，屬低腐植灰粘化土壤（或稱看天田土壤）。
6. 屏東——採自屏東糖廠東海豐農場8號地，砂壤土，pH 5.2，屬粘板岩沖積土。

△ pH值之測定

土壤分別與 1N KCl 溶液及蒸餾水調成泥膏 (Soil paste)，測定 pH，其相差值即為 ΔpH ：

$$\Delta pH = pH_{KCl} - pH_{H_2O}$$

土壤粘粒 pH之調節

每種土壤粘粒各稱 2.0 克，三重複，各先加 20 ml 10 m. e. Zn/l 溶液，再分別以 0.1 N NaOH 或 0.1 N HCl 調節至 4.0、5.0、6.0、7.0 及 8.0 五種處理，在 25°C 保溫四小時，使其達成平衡後，再校正至欲調節之 pH，各個樣品並均加水校正至 25 ml，使之保持相同之鋅濃度。然後在 25°C 定溫水浴震盪器上震盪二小時，離心，測定殘餘液中之鋅，再換算鋅吸附量。

不同溫度與土壤水分之處理

稱取土壤 5.0 克，三重複，加入定量 (25 ml 10 m. e. Zn/l) 或不等量之鋅 (25 ml 1 至 5 m. e. Zn/l)，分別在 15°C、25°C、35°C 或 45°C 定溫水浴震盪器上保溫四小時再震盪二小時，離心，自殘餘液中測定鋅，再換算鋅吸附量。不同土壤水分含量之調節按重量比分別以 10 m. e. Zn/l 溶液調節至土壤含水量 25%、50% 及 75% 三種處理，各重複三次。分別在 15°C、25°C 及 35°C 定溫水浴震盪器上保溫四小時後，再震盪二小時，然後測定殘餘液中鋅含量。

土壤可萃取性鋅之測定

稱取土壤 10 克，以 1:10 比加 0.1 N HCl 100 ml，在室溫震盪二小時，過濾，測定濾液中之鋅。所有鋅皆利用 Perkin Elmer 原子吸收光儀測定。

Langmuir 吸附常數之計算

利用 Langmuir 同溫吸附公式計算。各種土壤粘粒之分離採用一般沉降法，並不用任何化學處理預先純化，以避免土壤化學性質之改變⁽²⁾。

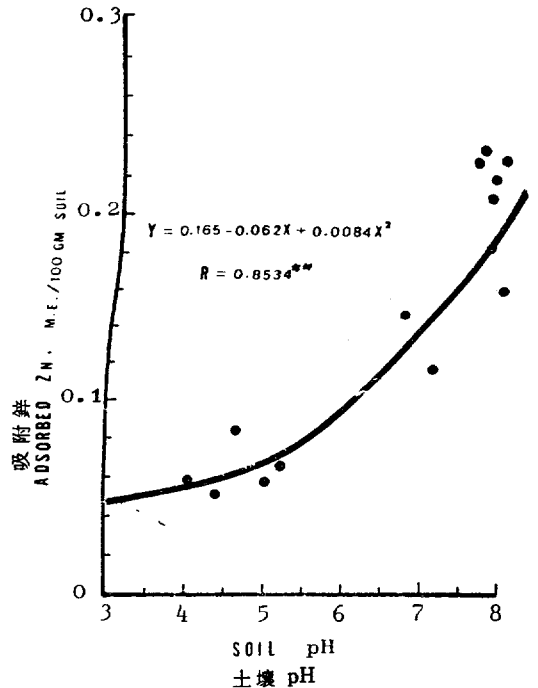
結果及討論

pH對土壤及粘粒吸附鋅之影響

圖一顯示土壤吸附鋅隨土壤 pH 增高而增加，其相關極為顯著 (R 為 0.8534**)。此項結果獲自不同土壤，土壤之自然 pH 值自 4 至 8 不等。當 pH 超過 6 以上，鋅之吸附量急劇增加，pH 6 以下隨增之趨勢緩和。如以加入不同量之稀 NaOH 液及稀 HCl 液調節土壤粘粒 pH 4 至 8，其結果如表一。五種不同土壤粘粒隨 pH 之增高而增加對鋅之吸附量，各種粘粒對鋅之吸附，皆以 pH 4 至 6 範圍內，增加最多，pH 6 至 7 增加較少，此與由土壤自然 pH 影響鋅吸附之情形略異。至 pH 7.0 達最大吸附，而 pH 8.0 與 7.0 時吸附量幾乎相同。

土壤或粘粒對鋅之吸附量受 pH 之增高而增加，主要受二種因素之影響。其一為 pH 升高時， Zn^{++} 與土壤中 CO_2 結合產生 $ZnCO_3$ 之沉澱，當土壤中有相當量之碳酸鹽存在時尤為可能。Udo 氏

等⁽⁸⁾利用十種石灰質土壤研究鋅之吸附作用，發現石灰質土壤對鋅之吸附較一般土壤為高，當以化學處理除去土壤中碳酸鹽類，有機質及游離氧化鐵鋁，其對鋅之吸附大為減少。莊作權氏⁽²⁾曾報告不同土壤粘粒因化學處理，鋅之吸附量可減少 33 % 至 60 % 之鉅，吸附量減少最多者即為石灰質或碳酸鹽含量較高之土壤。當 pH 超過 7.5 而 Zn^{++} 在土壤中之濃度在 $10^{-4}M$ 以上， $Zn(OH)_2$ 之沉澱亦將產生。Jurinak 氏與 Thorne 氏⁽⁹⁾，Jurinak 氏與 Bauer 氏⁽¹⁰⁾ 以及 Bingham 氏等⁽⁴⁾ 的報告中均指出在 pH 較高的土壤因 $Zn(OH)_2$ 沉澱之產生，使土壤之吸附鋅量甚至要超過土壤本身之陽離子交換能量 (CEC)。另一因素為亞熱帶或熱帶土壤中所存在之淨負電荷與 pH 有關，即所謂 pH 依賴性電荷 (pH dependent Charge)。一般當 pH 增高時，其淨負電荷亦隨之增加，因此對鋅之吸附亦因而增加。此由圖二之結果可為印證。圖二顯示 0.1N HCl 之萃取性鋅



圖一 土壤 pH 與鋅吸附量之關係
Fig. 1. Soil pH in relation to adsorbed zinc

表一 對土壤粘粒吸附鋅之影響
Table 1. Effect of pH on Zn adsorption by soil clays

土壤粘粒 Soil clay	pH 4.0	pH 5.0	pH 6.0	pH 7.0	pH 8.0
	鋅吸附量, Zn adsorbed, m.e./100g clay				
糖研所 TSRI	1.020	1.253	1.499	1.517	1.523
屏東 Pingtung	0.827	1.015	1.303	1.489	1.518
台中 Taichung	0.993	1.258	1.469	1.514	1.518
善化 Shanhua	1.149	1.371	1.498	1.523	1.526
橋頭 Chiaotow	1.198	1.640	1.946	1.994	2.011

量隨負 ΔpH 值之增高而減少，而與土壤 pH 無明確關係。利用稀 HCl 萃取土壤中鋅包含可溶性鋅及吸着性鋅。其中吸着性鋅與土壤粘粒表面之淨負電荷有關。Mekaru 氏與 Uehara 氏⁽¹²⁾ 曾報導某些夏威夷土壤當加入大量磷酸鹽，使土壤粘粒表面產生大量淨負電荷（可達正常土壤 CEC 之五倍），此時測得土壤具較大之負 ΔpH 值。圖二所顯示之結果亦復如此，負 ΔpH 值愈大，稀鹽酸可萃取之鋅量愈低，亦即吸附在土壤粘粒之鋅量愈大。

三 溫度與鋅濃度對吸附鋅之影響

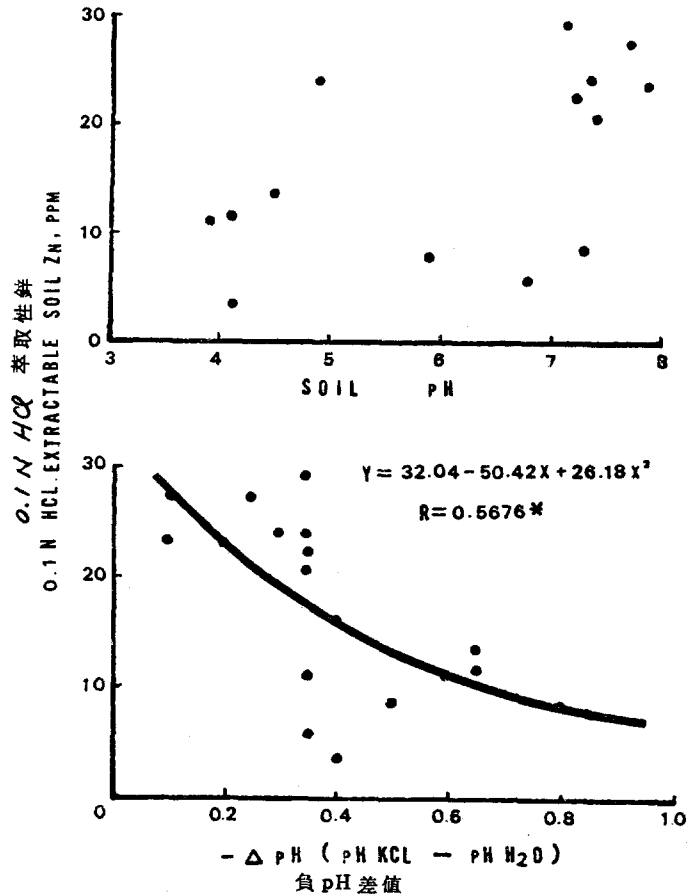
表二中結果為加入不同鋅量（自1至5m.e. Zn/1），在15°C、25°C、35°C及45°C分別測定土壤對鋅之吸附量。顯然溫度對土壤吸附鋅之影響無論加入多少鋅量均無明顯之差異，此乃由於吸着性鋅在土壤中之吸附為物理吸附，即由庫倫電力予以吸引，非如化學性吸附（如土壤對磷酸之吸附），可因溫度之增加而增加其反應速率。

不同量鋅之加入對土壤吸附鋅有顯著影響，無論那種土壤，土壤吸附鋅皆隨鋅加入量之增加而增加。橋頭及糖研所土壤因加入量之增加而增其吸附量幅度最大（35°C時0.09至0.44m.e. Zn/Kg soil），而台中及屏東吸附量增加幅度最小（35°C時0.07至0.22m.e. Zn/Kg soil）。作者⁽¹⁾曾指出此與土壤中含膨脹性粘土礦物含量及土壤CEC有關。同時亦可由推算之吸附平衡常數K，及最大鋅吸附量Q加以說明（表三）。

K值之大小表示土壤對鋅吸附能量之大小，表三中K值以橋頭土壤最大，其次為糖研所土壤及善化土壤，而以台中與屏東為最小。Q值亦以橋頭及糖研所二土壤為最高。橋頭及台南糖研所土壤粘粒中測得膨脹性蒙特石及蛭石含量可達25%及20%，而台中及屏東土壤粘粒則均以非膨脹性之雲母及高嶺石（台中紅壤）為主，作者^(1,8)曾測定此等土壤粘粒中之粘土礦物類，總面積及CEC等，均與以上之推論相符。

三土壤水分含量對吸附鋅之影響

不同土壤調節25%、50%及75%含水量（重量比）在15°C、25°C與35°C時分別測得鋅吸附量列如表四。五種不同土壤在15°C及25°C時，無論何種含水量，土壤對鋅之吸附並無差異，在35°C時，糖研所、台中及屏東三種土壤皆因土壤含水量增加而鋅吸附量亦隨之增加，而以糖研所土壤增加幅度最大（自0.018至0.142m.e. Zn/100g soil），台中與屏東土壤結果相似。善化及烏樹林土壤無論在那種含水量或溫度處理下，鋅吸附量均已達最高而結果相同。此或因試驗處理時加入鋅之量不夠而全部被吸附，因而吸附量皆相同。相信加入超過飽和吸附量之鋅時，其受水分影響之程度將較其他三種土壤更大。土壤水分對鋅吸附之影響是間接作用，因含水量之增加，鋅在土壤中之移動或擴散較快，移動範圍亦較大，因此被吸附之機會亦增大，吸附量自亦增加。Warncke氏與Barber氏¹⁰發現土壤水分含量（體積比）自13%增加至39%時，鋅之擴散係數因



圖二 土壤 pH 及 ΔpH 與萃取性鋅之關係
Fig. 2. Soil pH and ΔpH in relation to extractable soil zinc

表二 鋅濃度與溫度對土壤吸附鋅之影響
Table 2. Effects of Zn concentration and temperature on Zn adsorption of soils

土 壤 Soil	鋅加入量 Zn added m.e./l	15°C	25°C	35°C	45°C
		鋅吸附量 Zn adsorbed, m.e./Kg soil			
糖研所 TSRI	1	0.087	0.086	0.089	0.087
	2	0.175	0.169	0.177	0.174
	3	0.259	0.251	0.263	0.257
	5		0.393	0.424	0.420
台 中 Taichung	1	0.076	0.072	0.078	0.076
	2	0.173	0.130	0.137	0.134
	3	0.186	0.177	0.169	0.178
	5	0.262	0.250	0.187	0.256
善 化 Shanhua	1	0.081	0.087	0.081	0.083
	2	0.154	0.164	0.150	0.155
	3	0.201	0.285	0.191	0.167
	5	0.283	0.270	0.252	0.270
屏 東 Pingtung	1	0.067	0.069	0.073	0.071
	2	0.122	0.112	0.125	0.124
	3	0.168	0.165	0.160	0.154
	5	0.245	—	0.219	0.242
橋 頭 Chiaotow	1	0.088	0.086	0.090	0.086
	2	0.177	0.172	0.179	0.175
	3	0.264	0.257	0.268	0.262
	5	0.437	0.425	0.444	0.435

表三 Langmuir吸 附 常 數
Table 3. Langmuir adsorption constants (at 25°C)

土 壤 粘 粒 Soil clay	吸 附 平 衡 常 數 Adsorption equil. constant, K.m.e./l	最 大 鋅 吸 附 量 Zn adsorption maxima Q, m.e.-Zn/Kg clay
台 中 Taichung	25.00	26.67
善 化 Shanhua	62.50	22.86
糖 研 所 T S R I	67.16	29.79
橋 頭 Chiaotow	156.25	40.00
屏 東 Pingtung	13.75	29.09

不同土壤可有 7 至 20 倍之增加，可見鋅在土壤中之移動因水分之增加而大為加速。作者與高敦禮氏⁽³⁾曾以三種不同土壤粘粒在含水量自 40 % 至 100 % 研究對 ZnSO_4 之吸附時發現鋅之吸附量因土壤含水量增加可增加 40 % 至 60 % 之多。

表四 土壤水分與溫度對土壤吸附鋅之影響
Table 4. Effects of soil moisture and temperature on adsorption of soils

土 壤 Soils	含水量 Moisture %(θ_w)	鋅 吸 附 量 Adsorbed Zn, m.e./100g soil		
		15°C	25°C	35°C
糖 研 所 T S R I	25	0.034	0.064	0.018
	50	0.039	0.054	0.068
	75	0.042	0.054	0.142
善 化 Shanhua	25	0.392	0.391	0.391
	50	0.392	0.391	0.390
	75	0.392	0.395	0.390
台 中 Taichung	25	0.218	0.204	0.174
	50	0.226	0.214	0.238
	75	0.220	0.189	0.268
屏 東 Pingtung	25	0.215	0.229	0.164
	50	0.220	0.249	0.267
	75	0.212	0.249	0.291
烏 樹 林 Wushulin	25	0.391	0.393	0.392
	50	0.393	0.392	0.392
	75	0.392	0.392	0.392

結 果 及 摘 要

本文為研究台灣蔗田土壤之鋅吸附作用之第二部份，茲將所得結果摘要如下：

1. 土壤 pH 對鋅吸附作用之影響極大，無論土壤或粘粒對鋅之吸附均隨 pH 之上升而增加吸附量，pH 超過 6.0 時，吸附量急劇增加。pH 影響鋅吸附之原因可歸于高 pH 範圍內 $ZnCO_3$ 及 $Zn(OH)_2$ 沉澱之產生及粘粒表面之淨負電荷之增加，此種淨負電荷與 pH 改變直接有關。

2. 溫度在 15°C 至 45°C 處理範圍內，無論何種土壤，對鋅吸附均無明顯影響，但鋅吸附隨鋅加入量之增加而增加，同時因不同土壤而異，以橋頭及糖研所土壤增加吸附幅度最大，而台中及屏東增加幅度最小，此與測得之吸附平衡常數及土壤中所含膨脹性粘土礦物含量結果附合。

3. 土壤含水量對土壤吸附鋅之影響，在 25°C 以下，土壤含水量自 25% 至 75% 對五種不同土壤吸附鋅並無差異，在 35°C 時，糖研所、台中及屏東三種土壤均因土壤含水量增高而增加鋅吸附量，尤以糖研所土壤增加幅度最大。

誌 謝

本研究係作者在台灣糖業研究所服務時完成，部份分析工作承陳芳小姐協助。又本研究獲國家科學委員會補助，統此誌謝。

參 考 文 獻

1. 莊作權、高銘木 (1973)：台灣蔗田土壤之鋅吸附作用 I、交換性陽離子與鋅離子濃度對鋅吸附之影響及同溫吸附之型式。糖研所研究彙報 62:41~51。

2. 莊作權 (1976) : 粘粒處理對土壤化學性質之影響。中國農化會誌 Vol. 14 : 1-6.
3. 莊作權、高敦禮 (1977) : 土壤粘粒對 ZnSO_4 與 ZnEDTA 之吸附作用 (未發表)。
4. Bingham, F.T., A.L. Page and J.R. Sims (1964): Retention of Cu and Zn by H-montmorillonite. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 28: 351-354.
5. Camp, A.F. (1945): Zinc as a nutrient in plant growth. Soil Sci. 60: 157-164.
6. Elgabaly, M.M. and H. Jenny (1943): Cation and anion interchange with zinc montmorillonite clays. J. Phys. Chem. 47: 399-408.
7. Hodgson, J.F. (1963): Chemistry of the micronutrient elements in soils. Adv. in Agron. 15: 119-159.
8. Juang, T.C. and T.S. Hsieh (1969): Clay mineralogical studies of Taiwan sugarcane soils. Proc. XIII Cong. Int. Sugar Cane Technologists, pp. 769-778.
9. Jurinak, J.J. and D.W. Thorne, (1955): Zinc solubility under alkaline conditions in a zinc-bentonite system, Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 19: 446-448.
10. Jurinak, J.J. and N. Bauer (1956): Thermodynamics of zinc adsorption on calcite, dolomite, and magnesite-type minerals. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 20: 466-471.
11. Martens, D.C., G. Chesters and L.A. Peterson (1966): Factor controlling the extractability of soil zinc. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 30: 67-69.
12. Mekaru, T. and G. Uehara (1972): Anion adsorption in ferruginous tropical soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 36: 296-300.
13. Melton, J.R., B.G. Ellis and E.C. Doll (1970): Zinc, phosphorus and lime interactions with yield and zinc uptake by *Phaseolus Vulgaris*. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 34: 91-93.
14. Reddy, M.R., and H.F. Perkins (1974): Fixation of zinc by clay minerals. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 38: 229-231.
15. Sharpless, R.G., E.F. Wallihan and F.F. Peterson (1969): Retention of zinc by some arid zone soil materials treated with zinc sulfate. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 33: 901-904.
16. Shuman, L.M. (1975) : The effect of soil properties on zinc adsorption by soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 39: 454-458.
17. Terman, G.L., S.E. Allen and B.N. Bradford (1966): Response of corn to zinc as affected by nitrogen and phosphorus fertilizers. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 30: 119-123.
18. Udo, E.J., H.L. Bohn and T.C. Tucker (1970): Zinc adsorption by calcareous soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 34: 405-407.

19. Warncke, D.D. and S.A. Barber (1972): Diffusion of zinc in soil:
I. The influence of soil moisture. Soil Sci. Soc. Amer. 36: 39-42.



National Chung Hsing University

Zinc Adsorption by Sugarcane Soils of Taiwan

II. Effect of Soil pH, Temperature and Moisture

Content on Zinc Adsorption

Tzo-chuan Juang *

Summary

This study is the second part of research series "Zinc Adsorption by Sugarcane Soils of Taiwan". Results obtained in this study may be summarized as follows:

1. Effect of soil pH on zinc adsorption of soils studied is significant. Adsorbed Zn increases with increasing soil pH for all soils. The rapid increase of zinc adsorption occurs at pH above 6.0. zinc adsorption affected by soil pH can be attributed to the raising net negative charges of pH depending charge on clay surface and the precipitation of CaCO_3 and $\text{Zn}(\text{OH})_2$ in soil at higher pH ranges.

2. Temperature of the testing range, from 15° to 45°C , found not affecting zinc adsorption by any soil. However, zinc adsorption increases with increasing amount of Zn added. The increasing range of absorbed Zn in soils of Chiaotow and TSRI are higher than other soils. This indicates that the higher adsorption capacity of zinc exists in these soils. Relative high adsorption equilibrium constant and large amounts of expanding clay minerals measured from these two soils could explain this fact.

3. Soil moisture content ranged from 25% to 75%, did not affect zinc adsorption while treatment of temperature kept below 25°C . It was found that zinc adsorption increases with increasing soil moisture content at 35°C from TSRI, Taichung and Pingtung Soils. The increasing trend of adsorbed Zn found higher in TSRI soil from Tainan.

國立中興大學



National Chung Hsing University

* Professor and Head, Dept. of Soil Science, College of Agriculture, National Chung Hsing University.